Re 对 Ni_3Al 微观结构及力学性质影响的第一原理研究

胡雪兰† 卢睿智 王智隆 王亚如

（中国民航大学，中欧航空工程师学院，天津 300300）

摘 要

应用基于密度泛函理论和广义梯度近似的第一原理方法，探究了 Re 元素掺杂镍铝合金中γ′相 Ni_3Al 之后微观结构和力学性质的变化。结果表明，在大部分化学计量比范围内，Re 原子在 Ni_3Al 中易于替代 Al 位。Re 的掺杂引起 Ni_3Al 晶格常数小幅度的增大，且不会引起严重的晶格畸变。通过差分电荷密度及态密度分析得到 Re 原子与近邻原子产生轨道相互作用，尤其是与 Ni 原子作用较强，并使周围 Ni-Al 键键能降低。通过计算弹性模量，应用经验判据得到掺杂后 Ni_3Al 的刚性、硬度增强。随着 Re 掺杂浓度的增加，Ni_3Al 晶格常数、刚性和硬度随之增大。为了对第一性原理所得结果进行温度修正，进一步结合声子谱计算考察了温度对力学性质的影响。 Re 的掺杂使得 Ni_3Al 晶胞的熵略微增加，自由能略微降低，并且大幅度地增加 Ni_3Al 在高温下的体弹性模量，同时降低 Ni_3Al 在高温下的热膨胀系数。

关键词： Ni_3Al 金属间化合物；稀有元素 Re；电子结构；力学性质

PACS： 71.20.Lp； 31.15.ae； 62.20.-x.

基金: 中央高校基本科研业务经费（批准号：3122018Z004）资助的课题.

† 通讯作者.E-mail: huxlemma@163.com 电话：15022106445

第一作者. E-mail:huxlemma@163.com

最新录用

1 引 言

当今航空航天的发展亟需具有高熔点、高导热性、高弹性模量等优异性能的材料[1,2]。高温合金中的 Ni_3Al 合金具有许多优良的性能，例如：高熔点、抗高温氧化、耐腐蚀、具有较大的高温强度和蠕变强度等[3-5]，这些特性使得它能够广泛地在军用和民用工业中应用。

尽管 Ni_3Al 合金有着许多优良的性能，但是其韧性较差，屈服强度较低，并且为了满足新一代航空涡轮发动机更高的要求，人们发现在 Ni_3Al 合金中可添加一些合金元素进一步对其力学性能进行改善和提高。目前的研究表明，Fe 对 Ni_3Al

合金的延展性和机械性能具有增强的作用[6]。Cr 元素的掺杂能够增加 Ni_3Al 的体积模量[7]。Mo、Ta、W、Ti、Nb 和 Ru 元素的掺杂增加单晶 Ni_3Al 的杨氏模量和剪切模量[8]。Be 元素能使 Ni_3Al 塑性提高，添加 1%(原子)Be，可使延伸率达到 5%[9]。Mn 元素可以改善 Ni_3Al 合金的室温拉伸性能，随 Mn 含量增多，合金屈服强度及延伸率均相应提高[10]。Zr 和 Hf 能够提高 Ni_3Al 合金的流变应力以及 [101](111) 滑移系的临界分切应力[11]。在这些合金元素中，Re 的地位非常重要。Re 元素能够使 Ni_3Al 性质表现出良好的改进，高温蠕变强度、抗氧化性和热疲劳阻抗等都能得到巨大的改善[12,13]。前三代镍基单晶高温合金发展的一个显著特点是Re的浓度不断增加，这已证明Re是显著提高镍基合金机械性能的关键因素[14]。但是有关含 Re 的 Ni_3Al 基高温合金拉伸性能及相互作用的微观机理方面的研究比较少。因此本文通过第一性原理计算 Re 对 Ni_3Al 差分电荷密度、态密度及弹性模量的影响，探究 Re 与 Ni_3Al 中其它原子相互作用的微观机理。另外，为了对第一原理计算结果进行温度影响的修正，论文结合声子谱计算分析了 Re 对 Ni_3Al 热力学性质的影响，其中热膨胀系数和体弹性模量的计算采用准谐波近似。

最新录用

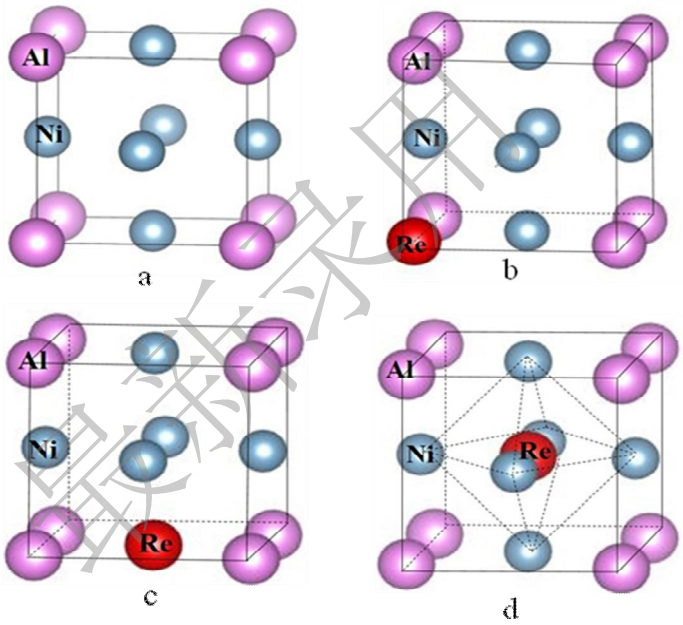
2 计算模型与方法

计算应用基于密度泛函理论和广义梯度近似的第一原理方法，采用的计算软件为 VASP，其中有关热力学性质的计算结合了声子谱计算和准谐波近似方法 (QHA)。离子和电子间的相互作用采用超软赝势。晶体波函数用平面波基展开，平面波动能的截止能为 500 eV。计算晶胞结构、电子结构、弹性模量和热力学性质的过程中均采用 3×3×3 超晶胞，对布里渊区的积分采用 3×3×3 的 Monkhorst-Pack 均匀 k 点网格。计算所得晶格常数与实验值 3.570 Å 非常吻合[11]，结构弛豫计算的收敛判据为原子间作用力小于 10^{-3} eV/Å。

3 结果分析

3.1 Re在Ni_3Al中的溶解能

为了研究 Re 对 Ni_3Al 微观结构及力学性质的影响，需确定 Re 在 Ni_3Al 中的最优位置。Re 和 Ni 的原子半径均为 135 pm，Al 的原子半径为 125 pm，考虑到 Re 的原子半径与 Ni、Al 原子的半径相近，以及 Ni_3Al 的 $L1_2$ 面心立方结构，因此在计算时选择 Ni 位、Al 位和在 $L1_2$ 结构中空间较大的八面体间隙位为 Re 可能的掺杂位置，如图 1 所示。



(网刊彩图)图 1 $L1_2$ Ni_3Al 晶胞及 Re 可能的掺杂位置示意图

(a) Ni_3Al 晶胞示意图；(b) Al 替代位；(c) Ni 替代位；(d) 八面体间隙位置

Fig.1 The crystal structure of $L1_2$ Ni_3Al and different sites for Re in Ni_3Al

(a) The crystal structure of Ni_3Al; (b) Al substitution site; (c) Ni substitution site; (d) octahedral interstitial site

Re 的能量最稳定位置需通过计算 Re 在 Ni_3Al 中三种不同位置的溶解能来判断，替位溶解能和间隙溶解能的公式如下[15-16]。

$$E_{\mathrm{Re}}^{\mathrm{s}} = E_{\mathrm{Ni_3AlRe(Al)}}^{\mathrm{T}} - E_{\mathrm{Ni_3Al}}^{\mathrm{T}} - \mu_{\mathrm{Re}} + \mu_{\mathrm{Al}} \qquad (1)$$

$$E_{\mathrm{Re}}^{\mathrm{s}} = E_{\mathrm{Ni_3AlRe(Ni)}}^{\mathrm{T}} - E_{\mathrm{Ni_3Al}}^{\mathrm{T}} - \mu_{\mathrm{Re}} + \mu_{\mathrm{Ni}} \qquad (2)$$

$$E_{\mathrm{Re}}^{\mathrm{s}} = E_{\mathrm{Ni_3AlRe(interstitial)}}^{\mathrm{T}} - E_{\mathrm{Ni_3Al}}^{\mathrm{T}} - \mu_{\mathrm{Re}} \qquad (3)$$

$E_{\mathrm{Re}}^{\mathrm{s}}$ 代表 Re 掺杂 Ni_3Al 的溶解能，溶解能的数值越负，表明替代或间隙位越易被 Re 占据。 $E_{\mathrm{Ni_3Al}}^{\mathrm{T}}$、 $E_{\mathrm{Ni_3AlRe(Al)}}^{\mathrm{T}}$、 $E_{\mathrm{Ni_3AlRe(Ni)}}^{\mathrm{T}}$ 和 $E_{\mathrm{Ni_3AlRe(interstitial)}}^{\mathrm{T}}$ 分别代表纯 Ni_3Al 以及 Re 在 Ni_3Al 中替代 Al 位、Ni 位和占据八面体间隙时的晶胞能量，μ_{Ni}、μ_{Al} 和 μ_{Re} 分别代表 Ni、Al 原子在 Ni_3Al 晶胞下的化学势以及 Re 原子的化学势。在 Ni_3Al 体系中，Ni、Al 的化学势与 Ni_3Al 的化学势相平衡，如公式(4)所示。公式(5)和(6)考虑了 Ni、Al 原子化学势的变化。

$$3\mu_{\mathrm{Ni}} + \mu_{\mathrm{Al}} = \mu_{\mathrm{Ni_3Al}}^{\mathrm{bulk}} = 3\mu_{\mathrm{Ni}}^{\mathrm{bulk}} + \mu_{\mathrm{Al}}^{\mathrm{bulk}} - \Delta H \qquad (4)$$

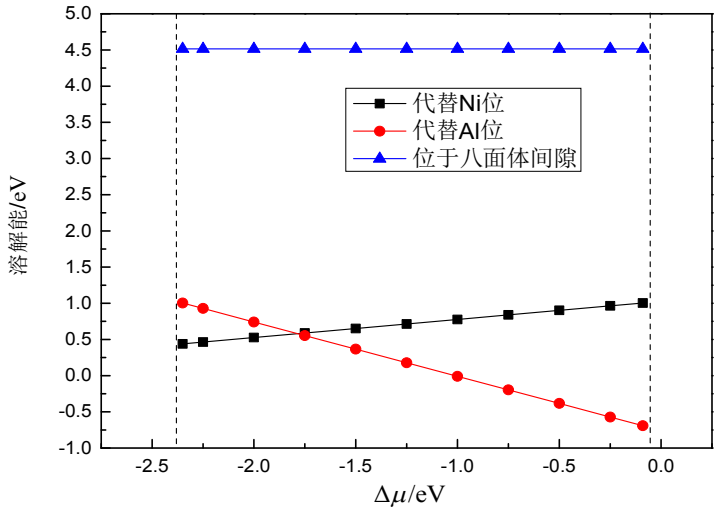
$$\mu_{\mathrm{Ni}}^{\mathrm{bulk}} - \frac{\Delta H}{3} \le \mu_{\mathrm{Ni}} \le \mu_{\mathrm{Ni}}^{\mathrm{bulk}} \qquad (5)$$

$$\mu_{\mathrm{Al}}^{\mathrm{bulk}} - \Delta H \le \mu_{\mathrm{Al}} \le \mu_{\mathrm{Al}}^{\mathrm{bulk}} \qquad (6)$$

$\mu_{\mathrm{Ni}}^{\mathrm{bulk}}$、$\mu_{\mathrm{Al}}^{\mathrm{bulk}}$ 和 $\mu_{\mathrm{Ni_3Al}}^{\mathrm{bulk}}$ 分别代表单个Ni原子、单个Al原子和纯Ni_3Al的化学势，ΔH 代表Ni_3Al的生成焓。设 $\Delta\mu = \mu_{\mathrm{Ni}} - \mu_{\mathrm{Al}}$，结合公式(5)、(6)得出：

$$\mu_{\mathrm{Ni}}^{\mathrm{bulk}} - \mu_{\mathrm{Al}}^{\mathrm{bulk}} - \frac{\Delta H}{3} \le \Delta\mu \le \mu_{\mathrm{Ni}}^{\mathrm{bulk}} - \mu_{\mathrm{Al}}^{\mathrm{bulk}} + \Delta H \qquad (7)$$

Re 原子在 Ni_3Al 中替代 Ni 位、替代 Al 位和占据八面体间隙的情况下，Re 的溶解能随 Ni、Al 原子化学势之差 $\Delta\mu$ 的变化，如图 2。



(网刊彩图)图2 Re替代Ni位、替代Al位和占据八面体间隙的情况下溶解能随Ni/Al的浓度变化图

最新录用

Fig. 2 The variation of dissolution energy with Ni/Al concentration

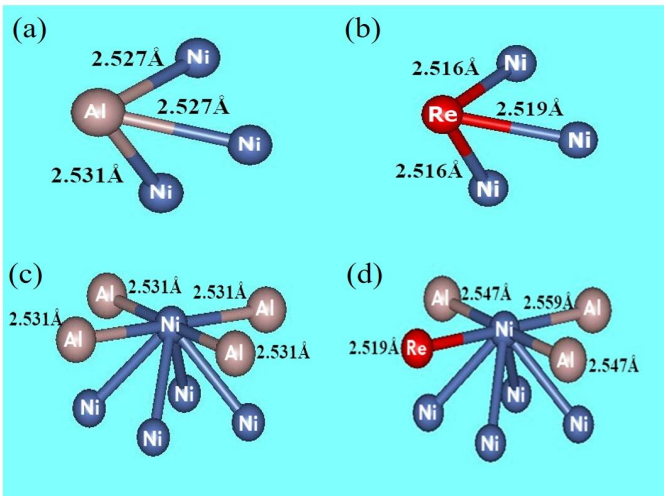
when Re is substituted for Ni or Al site or occupied octahedral interstice

由图 2 可知，在整个化学计量比的范围内，Re 位于八面体间隙的溶解能大于 Re 位于替代位的溶解能。在大部分的化学计量比范围内，Re 替代 Al 位的溶解能小于 Re 替代 Ni 位的溶解能，且 $\Delta\mu$ 在[-1 eV, -0.09 eV]区间内，替代 Al 位的溶解能为负值，说明 Re 掺杂较容易实现。因此，在 Ni_3Al 中 Re 易于占据 Al 位，此结论与已报道的一些计算和实验结果相符[17-21]。在后续研究 Re 对 Ni_3Al 微观结构和力学性质影响的过程中，选取 Al 位为 Re 原子的掺杂位置。

3.2 Re对Ni_3Al微观结构的影响

3.2.1 Re对Ni_3Al晶胞结构的影响

在晶胞结构方面，研究了Re对Ni_3Al晶格常数和化学键的影响。当掺杂浓度为0.93%，即1个Re原子掺杂Ni_3Al超晶胞(Ni_3Al-1Re)，晶格常数为3.581 Å，与纯Ni_3Al晶格常数的模拟值3.579 Å相比变化不大。当掺杂浓度为1.85%，即2个Re原子掺杂Ni_3Al超晶胞(Ni_3Al-2Re)，晶格常数为3.584 Å，与纯Ni_3Al相比仍然变化不大，说明Re原子的掺杂对于Ni_3Al没有引起严重的晶格畸变。随着Re掺杂浓度的增加，Ni_3Al的晶格常数缓慢增大。



(网刊彩图)图3 Re替代前后掺杂位置近邻的化学键

(a) Re替代前Al原子与近邻Ni所成的化学键；(b) Re替代后与近邻Ni所成的化学键；

重新录用

(c) Re替代前掺杂点位附近Ni-Ni键和Ni-Al键的情况；(d) Re替代后掺杂点位附近Ni-Ni键和Ni-Al键的情况

Fig.3 The nearby bonds around doping position before or after Re substitutes

(a) The bonds formed between Al and neighboring Ni before Re substitutes; (b) The bonds formed between Re and neighboring Ni after Re substitutes; (c) The nearby Ni-Ni bonds and Ni-Al bonds around doping position before Re substitutes; (d) The nearby Ni-Ni bonds and Ni-Al bonds around doping position after Re substitutes

由图3(a)、(b)分析可知，Re掺杂Ni_3Al后，主要与近邻的Ni原子成键。Re-Ni键键长(2.516 Å，2.519 Å，2.516 Å)小于掺杂前Al-Ni键键长(2.527 Å，2.527 Å，2.531 Å)。Re掺杂前后，掺杂点位与附近Ni原子所成化学键键角均约为60°。关于Re对附近Ni-Ni键和Ni-Al键的影响，如图3(c)、(d)。

Re掺杂前，被替代的Al原子附近的Ni-Ni键键长分别为2.531 Å、2.527 Å、2.531 Å和2.527 Å，附近的Ni-Al键键长均为2.531 Å。Re掺杂后，Re原子附近的Ni-Ni键键长分别为2.515 Å、2.515 Å、2.534 Å和2.534 Å，附近的Ni-Al键键长分别为2.547 Å、2.559 Å和2.547 Å。说明Re的加入使得附近Ni-Al键键长增大，键能降低，使得附近的部分Ni-Ni键键长减小，键能增强，部分Ni-Ni键键长增大，键能降低。

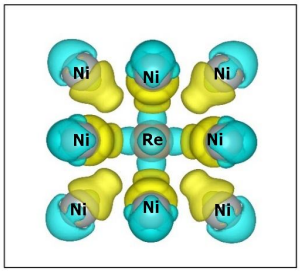
3.2.2 Re对Ni_3Al电荷密度的影响

为了进一步研究Re对Ni_3Al微观结构的影响，对Re掺杂后附近的差分电荷密度进行分析。差分电荷密度即：

$$\Delta\rho = \rho_{Ni_3Al\text{-}Re} - \rho_{Ni_3Al(Re替代的Al位为空位)} - \rho_{Re} \qquad (8)$$

公式(8)中，$\Delta\rho$代表差分电荷密度，$\rho_{Ni_3Al\text{-}Re}$、$\rho_{Ni_3Al(Re替代的Al位为空位)}$和$\rho_{Re}$分别代表掺杂Re的$Ni_3Al$的电荷密度、$Ni_3Al$(替代位为空位)的电荷密度和Re原子的电荷密度。该差值体现了在Re掺杂之后体系中新产生的电荷密度分布和电荷转移，此分布可以分析出Re原子对附近原子电荷密度的影响。

最新录用



(网刊彩图)图4　Re掺杂后掺杂点位附近的差分电荷密度

Fig. 4 The differential charge density around the doping position after Re substitutes

在图 4 中，黄色区域代表电荷数增加，蓝色区域代表电荷数减少，差分电荷密度呈对称分布。从图 4 可以观察到，电荷主要汇聚在 Re 原子与近邻 Ni 原子的连线区域，说明 Re 的掺杂增强了与 Ni 原子的相互作用，Re 与 Ni 原子之间的成键作用较强。从近邻 Ni 原子的角度分析，Ni 在向着 Re 原子的方向上得电荷，在背着 Re 原子的方向上(即向着外围 Al 原子的方向)失电荷，说明相比于从 Al 处吸引电荷，Ni 原子更易于从 Re 处吸引电荷。关于掺杂 2 个 Re 原子，在 Ni_3Al 超晶胞中，2 个 Re 原子的相对位置情况有三种，设 Ni_3Al 超晶胞的边长为 3a，三种相对位置分别是 2 个 Re 原子的间距为 a、$\sqrt{2}a$ 和 $\sqrt{3}a$，然后分别计算三种情况的晶胞能量，见表 1。

表 1 Ni_3Al 超晶胞能量与 2 个 Re 原子间距的关系

Table 1 Relation between the energy of Ni_3Al supercell and the distance between 2 Re atoms

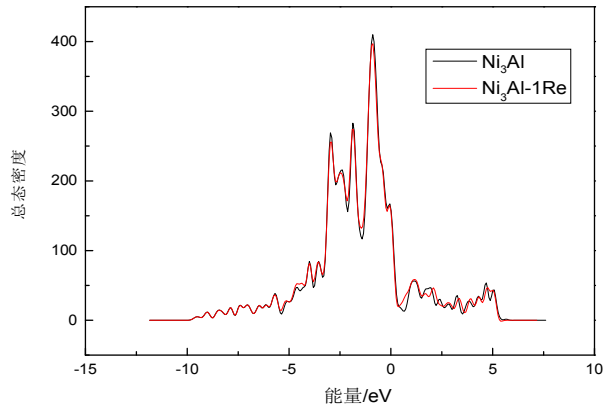
相对位置情况	2 个 Re 原子相距 a	2 个 Re 原子相距 $\sqrt{2}a$	2 个 Re 原子相距 $\sqrt{3}a$
晶胞能量(eV)	-604.81	-604.85	-604.88

Ni_3Al 超晶胞中掺杂的 2 个 Re 原子间距越大，晶胞能量越小，晶胞越稳定。因此，2 个 Re 在 Ni_3Al 中的最优掺杂位置为相距 $\sqrt{3}a$ 的两个 Al 晶位，即位于超晶胞的体对角线上且间距为体对角线的 $\frac{1}{3}$，说明 Re 原子在 Ni_3Al 中是分散分布而非聚集分布。

3.2.3 Re对Ni_3Al态密度的影响

最新录用

从差分电荷密度图不能完全分析出成键情况，因此从态密度的角度进一步分析。纯 Ni_3Al 体系和 Ni_3Al-1Re(掺杂 1 个 Re 原子)体系的总态密度如图 5。



(网刊彩图)图5 纯Ni_3Al和Ni_3Al-1Re体系的总态密度

Fig. 5 The total density of states of Ni_3Al and Ni_3Al-1Re

关于总态密度，费米能附近主要的峰是由Ni-Al键引起的。通过图5发现，在费米能附近，Ni_3Al-1Re体系的峰略低于纯Ni_3Al体系的峰，说明Re的掺杂削弱了Ni-Al键，使得Ni-Al键的键能降低，此结论与3.2.1中所得结论一致。为了进一步讨论Re原子与体系中的Ni或Al原子发生的轨道相互作用，分别计算了Re原子、与Re近邻的Ni和Al原子的局域态密度。

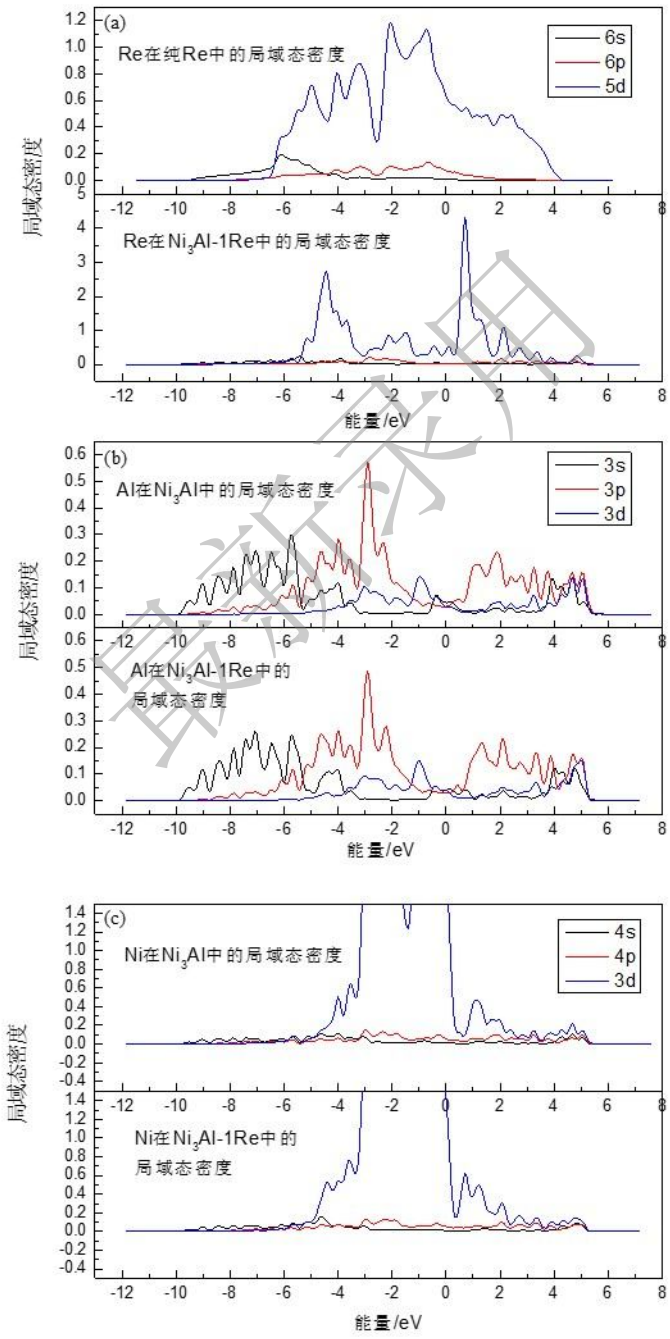
通过图6(a)可以分析在Re原子掺杂前后，Re的局域态密度的变化。Re加入后，Re原子的5d轨道相比于其它轨道变化明显，并且5d轨道的局域态密度在约-4.5 eV和0.75 eV处形成峰值，说明在这两个能量附近存在较多的电子分布，Re加入后与体系中其它原子发生相互作用。

关于与 Re 近邻的 Al 的局域态密度，如图 6(b)。在 Re 原子局域态密度出现峰值的区域，只有 Al 的 3s 轨道在-4.5 eV 和 0.75 eV 处产生小峰，但是变化幅度很小，说明在 Ni_3Al-1Re 体系中，Re 的 5d 轨道与近邻 Al 原子的 3s 轨道存在微小的相互作用。

图6(c)显示与Re近邻的Ni原子局域态密度，相较于Ni原子的4s轨道和4p轨道，

最新录用

Ni原子3d轨道的态密度值很大。3d轨道在约-4.5 eV和0.75 eV处出现小峰，与Re原子的5d轨道在同一位置出现峰值，而Ni原子的4s轨道和4p轨道整体上变化很小，且没有在-4.5 eV和0.75 eV两个能量点处形成峰，因此说明Re掺杂Ni_3Al后，Re的5d轨道与邻近Ni原子的3d轨道存在相互作用。



(网刊彩图)图6 Re、与Re近邻的Al和与Re近邻的Ni的局域态密度

(a) Re原子在纯Re和在Ni_3Al-1Re中的局域态密度；(b)与Re近邻的Al在Ni_3Al和Ni_3Al-1Re中的

最新录用

局域态密度；(c)与Re近邻的Ni在Ni_3Al和Ni_3Al-1Re中的局域态密度

Fig.6 Local density of states(LDOS) of Re, Al(next to Re) and Ni(next to Re)

(a) LDOS of Re in pure Re and in Ni_3Al-1Re; (b) LDOS of Al(next to Re) in Ni_3Al and in Ni_3Al-1Re; (c) LDOS of Ni(next to Re) in Ni_3Al and in Ni_3Al-1Re

3.3 Re对Ni_3Al力学性质的影响

在微观结构方面，Re掺杂后主要增强了与近邻Ni原子间的相互作用，并导致附近Ni-Al键键能降低。材料内部结构的变化往往会引起其力学性质的改变，因此从弹性模量、热力学性质两方面探究Re的掺杂对Ni_3Al金属间化合物力学性质的影响。

3.3.1 Re对Ni_3Al弹性模量的影响

本小节主要计算了 Ni_3Al-1Re(掺杂浓度 0.93%)、Ni_3Al-2Re(掺杂浓度 1.85%)和纯 Ni_3Al 体系的弹性常数、体弹性模量、杨氏模量和剪切模量等。

为了更好地比较加入Re原子前后的影响，首先计算纯Ni_3Al的弹性常数c_{11}、c_{12}、c_{44}。对于立方晶系，c_{11}、c_{12}、c_{44}是全部的弹性常数，计算结果为c_{11}=233.2 GPa，c_{12}=152.6 GPa，c_{44}=118.1 GPa。体弹性模量 B，剪切模量 G，杨氏模量 E 可由下面的公式计算：

$$B=\frac{1}{3}(c_{11}+2c_{12}) \tag{9}$$

$$G=\frac{3c_{44}+c_{11}-c_{12}}{5} \tag{10}$$

$$E=\frac{9BG}{3B+G} \tag{11}$$

将计算结果与其他研究的一些实验值和计算值进行对比，如表 2。

表 2 Ni_3Al 弹性常数和弹性模量的计算值与其他研究的计算值和实验值的对比以及 Ni_3Al-1Re、Ni_3Al-2Re 弹性常数等物理量的计算值

Table 2 Comparison of calculated values of elastic constant and modulus of Ni_3Al with other calculated, experimental values and calculated values of some physical parameters of Ni_3Al-1Re and Ni_3Al-2Re

	c_{11}/GPa	c_{12}/GPa	c_{44}/GPa	B/GPa	G/GPa	E/GPa	c_{12} - c_{44}	G/B
Ni_3Al	233.2	152.6	118.1	179.5	87.0	224.7	34.5	0.48
calc1[11]	227±5	148±5	120±2	—	—	—	—	—
calc2[22]	242.6	149.3	130.3	180.4	86.4	223.0	—	—
expt1[11]	220.1	146.0	123.6	171.0	79.0	205.0	—	—
expt2[23]	225.0	149.0	124.0	174.3	77.3	202.1	—	—
Ni_3Al-1Re	236.7	153.7	118.8	181.4	87.9	227.0	34.9	0.48
Ni_3Al-2Re	241.8	154.5	120.8	183.6	89.9	231.9	33.7	0.49

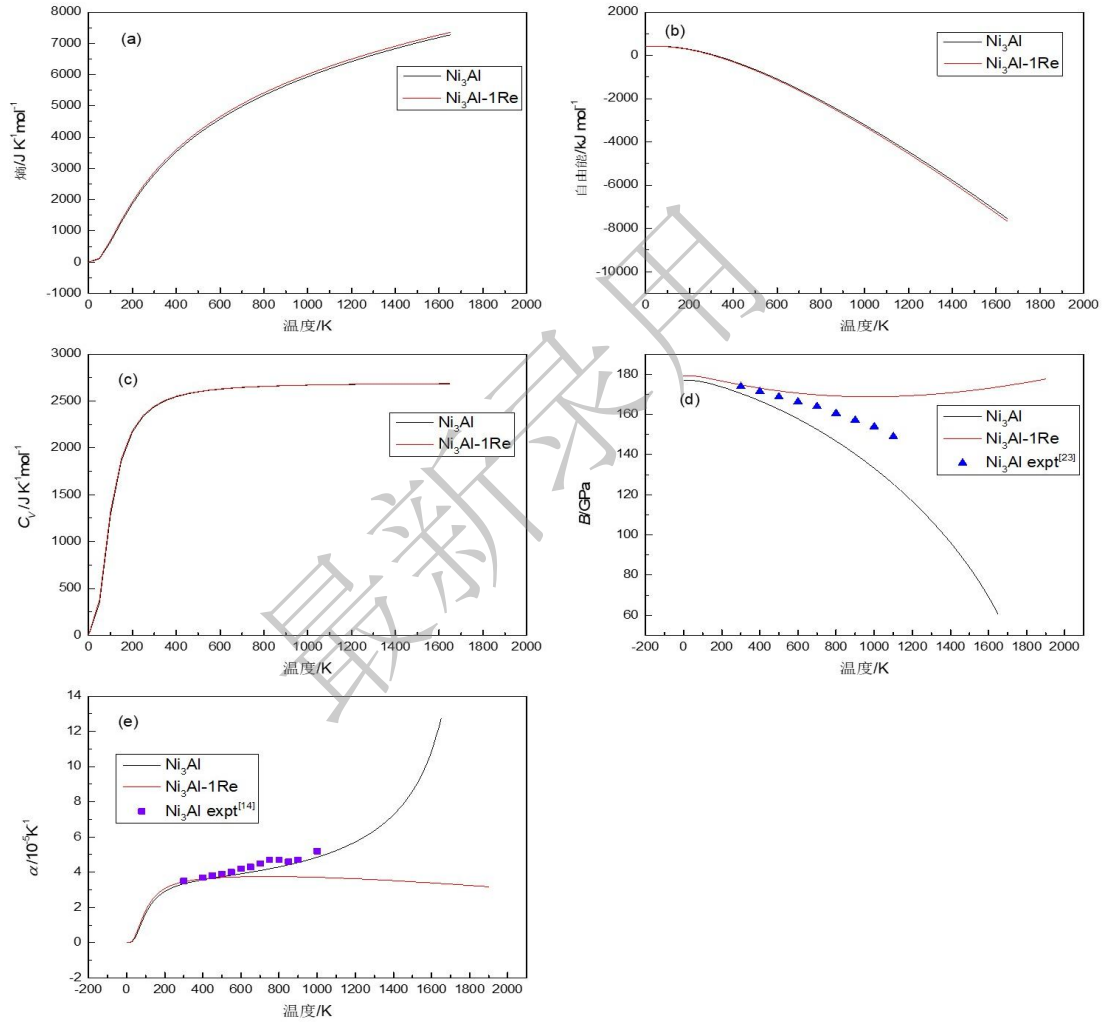
由表2可以看出，Ni_3Al的弹性常数和三种弹性模量与其他相关研究的计算值和实验值相差不大。与纯Ni_3Al相比，当Re的掺杂浓度为0.93%时，体弹性模量增加1.1%，剪切模量增加1.0%，杨氏模量增加1.0%；当Re的掺杂浓度为1.85%时，体弹性模量增加3.7%，剪切模量增加3.3%，杨氏模量增加3.2%，说明Re的掺杂能够增加Ni_3Al的刚性和硬度，但是增加的效果不显著。随着Re掺杂浓度的升高，增加效果呈上升趋势。弹性性能是与合金的室温和高温强度都密切相关的最基本的性能，因此Re提高了Ni_3Al的刚性和硬度，能够从一些实验研究结果上得以验证[24-25]。

G/B值表征材料塑性变形的阻力，该值越大材料越脆，该值越小材料韧性越好[26]。比较G/B值发现，尽管Ni_3Al-1Re、Ni_3Al-2Re与纯Ni_3Al相比结果没有显著变化，但是根据Pugh的经验判据，$G/B < 0.57$ 的材料仍属于易延展材料。Pettifor的理论指出柯西压力值(c_{12}-c_{44})可以用来描述金属间化合物中原子键的特征[27]。柯西压力值越小，共价键的方向性越强，材料越脆。根据表2，Re的掺杂浓度为0.93%时，柯西压力值增加0.4；掺杂浓度为1.85%时，柯西压力值降低0.8，说明在Ni_3Al超晶胞中掺杂1个Re导致Ni_3Al韧性增加，而掺杂2个Re导致Ni_3Al韧性降低。关于Re的掺杂增加Ni_3Al脆性的结论，与某些研究结果一致[14]。

3.3.2 Re对Ni_3Al热力学性质的影响

最新录用

为了探究在不同温度下Re对Ni_3Al力学性质的影响，对第一性原理计算结果进行温度修正，论文采用声子谱计算对纯Ni_3Al晶胞和掺杂1个Re原子的Ni_3Al晶胞的熵、自由能和定体热容进行计算。另外，采用了准谐波近似方法计算未掺杂晶胞和掺杂晶胞的体弹性模量 B 和热膨胀系数 α ，进而比较Re的掺杂对Ni_3Al金属间化合物热力学性质的影响。



(网刊彩图)图7 Ni_3Al和Ni_3Al-1Re的热力学性质随温度的变化曲线

(a) Ni_3Al和Ni_3Al-1Re的熵随温度的变化曲线；(b) Ni_3Al和Ni_3Al-1Re的亥姆霍兹自由能随温度的变化曲线；(c) Ni_3Al和Ni_3Al-1Re的定体热容随温度的变化曲线；(d) Ni_3Al和Ni_3Al-1Re的体弹性模量随温度的变化曲线；(e) Ni_3Al和Ni_3Al-1Re的热膨胀系数随温度的变化曲线

Fig.7 Thermal properties of Ni_3Al and Ni_3Al-1Re as a function of temperature

(a) Entropy of Ni_3Al and Ni_3Al-1Re as a function of temperature; (b) Helmholtz free energy of Ni_3Al and Ni_3Al-1Re as a function of temperature; (c) C_V of Ni_3Al and Ni_3Al-1Re as a function of

最新录用

temperature; (d) B of Ni_3Al and Ni_3Al-1Re as a function of temperature; (e) α of Ni_3Al and Ni_3Al-1Re as a function of temperature

由图7(a)可以看出在温度区间为[0，1650 K]，Ni_3Al-1Re的熵总是略大于未掺杂晶胞。一般固体的熵来自晶格振动所引起的各种量子态[28]，掺杂Re后，增加了体系内原子在原晶格上的排列方式，进而增加了系统中振动的微观态数目。根据公式(12)，有

$$S = k \ln W \tag{12}$$

式中 S 为晶胞的熵，W 为系统中包含微观态的数目，k 为玻尔兹曼常量。当系统中振动的微观态数目增加时，系统的熵也随之增加。

图7(b)为Ni_3Al和Ni_3Al-1Re的自由能随温度的变化曲线。由图12可知，掺杂晶胞的自由能略小于未掺杂晶胞。此处的自由能为亥姆霍兹自由能，关于亥姆霍兹自由能可定义如下，

$$F = U - TS \tag{13}$$

式中 F 为晶胞的亥姆霍兹自由能，U 为晶胞的内能，T 为温度，S 为晶胞的熵。在0 K时，掺杂晶胞的自由能比未掺杂晶胞的自由能低(U_{Ni_3Al}(0 K)=428.95 kJ/mol，$U_{Ni_3Al\text{-}1Re}$(0 K)=419.76 kJ/mol)，说明掺Re晶胞的内能较低，这是因为Re的掺杂使得原子之间的结合更加紧密有效。随着温度的升高，TS 项对公式(13)的影响增大，并且Re掺杂后产生了额外的混合熵，因此在高温时，掺Re晶胞的自由能低于未掺杂晶胞的自由能。当自由能为负值时，系统开始对外做功。掺Re晶胞自由能的绝对值始终大于未掺杂晶胞，说明掺Re晶胞对外做的功大于未掺杂晶胞。

根据图7(c)可知，Re掺杂后，晶胞的定体热容与未掺杂时相比几乎不变。在德拜理论中，通过分析晶格的振动膜计算热容量，每一个振动膜的热容量只取决于它的频率，而整个晶胞的热容量是许多个振动膜的热容量在频谱上的积分。因此，说明Re掺杂后的Ni_3Al在受热过程中所产生的振动频率与纯Ni_3Al相比相差不

最新录用

大。

计算Ni_3Al-1Re的体弹性模量和热膨胀系数时，考虑温度区间为[0, 1900 K]，1900 K为目前航空发动机所能达到的最大涡轮前温度。在图7(d)中，计算的Ni_3Al体弹性模量随温度的变化趋势与实验结果一致[23]。Re的掺杂增加了Ni_3Al的体弹性模量。在低温时，Ni_3Al-1Re的体弹性模量略大于Ni_3Al，而在高温时，Ni_3Al-1Re的体弹性模量远远大于Ni_3Al。Ni_3Al的体弹性模量随温度的升高而降低，这是因为温度的升高使得晶胞中的原子产生更大的动能，导致原子更易于偏离其平衡位置，而弹性模量表示使原子离开平衡位置的难易程度[29]，因此温度的升高使得Ni_3Al的体弹性模量降低。掺杂Re后，体弹性模量没有随温度的升高而明显降低，说明Re不易使Ni_3Al晶胞内的原子偏离其平衡位置，Re增强了Ni_3Al中原子间结合力。

图7(e)为Ni_3Al和Ni_3Al-1Re热膨胀系数随温度的变化曲线，其中Ni_3Al的计算结果与实验结果吻合的较好[14]。Ni_3Al晶胞的α随温度的升高而增加，Ni_3Al-1Re晶胞的α在600 K以下变化趋势与Ni_3Al基本相同，但是在高温段时，α开始缓慢下降并明显低于Ni_3Al的α，说明Re的掺杂降低了Ni_3Al体积对于温度的敏感性。随着温度的升高，Ni_3Al-1Re的体积膨胀得没有Ni_3Al明显，从而掺Re晶胞内原子间距增大的程度也不明显，原子间结合力得以保持，进而弹性模量减小的程度较小，这也与Ni_3Al-1Re晶胞的体弹性模量在高温段没有出现明显减小趋势的结论相符合。

4 结　论

本文主要研究了Re对Ni_3Al金属间化合物微观结构和力学性质的影响。对于Re在Ni_3Al超晶胞中不同位置溶解能的计算表明，Re原子易于替代Ni_3Al中的Al位。Re掺杂后引起Ni_3Al晶格常数小幅度地增大，Re主要与近邻的Ni原子成键，

最新录用

并使得附近Ni-Al键键能降低。通过分析差分电荷密度图得出，Re的掺杂增强了与近邻Ni原子的相互作用。进一步通过态密度图分析得知，Re原子的5d轨道与邻近Ni原子的3d轨道存在相互作用，并且该5d轨道与邻近Al原子的3s轨道存在微小的相互作用。对弹性常数和模量的计算表明掺杂浓度为0.93%的Re增强了Ni_3Al的硬度和刚性，但是增强效果不显著。利用柯西压力值(c_{12}-c_{44})判断得知，当Re的掺杂浓度为0.93%时，Ni_3Al的韧性得到改善。随着掺杂Re原子的浓度增加，Ni_3Al的硬度和刚性增强的程度越大，但是当Re的掺杂浓度为1.85%时，降低了Ni_3Al的韧性。在热力学性质方面，Re的掺杂增加了Ni_3Al的熵和体弹性模量，尤其在高温下，体弹性模量的增加较为显著。同时Re降低了Ni_3Al的自由能和高温下的热膨胀系数。此研究可为提高航空发动机涡轮单晶叶片的力学性能提供理论依据。

最新录用

参考文献

[1] Fang C D 2004 *Aeroengine* **30** 1 (in Chinese) [方昌德 2004 航空发动机 **30** 1]

[2] Qin Q, Mao Z J, Liu Z F 2017 *Tool Eng.* **51** 3 (in Chinese) [秦琴, 毛子荐, 刘昭凡 2017 工具技术 **51** 3]

[3] Xu S B 1997 *Shanghai Nonferro. Met.* **18** 88 (in Chinese) [徐颂波 1997 上海有色金属 **18** 88]

[4] Chen J L, Zhu D Y, Lin D Y 2006 *Mater. Rev.* **20** 35 (in Chinese) [陈金栌, 朱定一, 林登宜 2006 材料导报 **20** 35]

[5] Zhao X H, Han Y F, Tan Y N, Yin K Q, Yu Q, Xiao C B 1997 *J. Mater. Eng.* **42** 13 (in Chinese) [赵希宏, 韩雅芳, 谭永宁, 殷克勤, 余乾, 肖程波 1997 材料工程 **42** 13]

[6] Lucaci M, Orban R L, Patroi D, Hodorogea S, Bibicu I, Lungu M 2007 *Adv. Mater. Res.* **23** 67

[7] Kumar A, Chernatynskiy A, Hong M, Phillpot S, Sinnott S 2015 *Comput. Mater. Sci.* **101** 39

[8] Wu Q, Li S S 2012 *Comput. Mater. Sci.* **53** 1

[9] Masahashi N, Takasugi T, Izumi O 1988 *Acta Metall.* **36** 1823

[10] Masahashi N, Takasugi T, Izumi O 1987 *J. Mater. Sci.* **22** 2599

[11] Zhang Y G, Han Y F, Chen G L, Guo J T, Wan X J, Feng D 2001 *Structural Intermetallics* (Edition. 1) (Beijing: National Defense Industry Press) pp577—578 (in Chinese) [张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 郭建亭, 万晓景, 冯涤 2001 金属间化合物结构材料(第一版) (北京: 国防工业出版社) 第 577—578 页]

[12] Yu S, Wang C Y, Yu T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3212 (in Chinese) [于松, 王崇愚, 于涛 2007 物理学报 **56** 3212]

[13] Liu Z G 2014 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Central Iron & Steel Research Institute) (in Chinese) [刘争光 2014 博士学位论文 (北京: 钢铁研究总院)]

[14] Gong W, Zhao W Y, Miao N H, Zhou J, Sun Z M, Li S S, Gong S K 2018 *Comput. Mater. Sci.* **144** 23

[15] Hu X L 2009 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Beihang University) (in Chinese) [胡雪兰 2009 博士学位论文 (北京: 北京航空航天大学)]

[16] Liu Y L 2009 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Beihang University) (in Chinese) [刘悦林 2009 博士学位论文 (北京: 北京航空航天大学)]

[17] Liu S L, Wang C Y, Yu T, Liu Z G 2015 *Comput. Mater. Sci.* **97** 102

[18] Yu X X, Wang C Y, Zhang X N, Yan P, Zhang Z 2014 *J. Alloys Compd.* **582** 299

最新录用

[19] Wang S Y, Wang C Y, Sun J H, Duan W H, Zhao D L 2002 *Phys. Rev. B* **65** 035101

[20] Zhou Y, Mao Z G, Booth-Morrison C, Seidman D N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 71905

[21] Yang X, Hu W 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 1679

[22] Liu S L, Wang C Y, Yu T 2015 *Comput. Mater. Sci.* **110** 261

[23] Prikhodko S V, Yang H, Ardell A J 1999 *Metall. Mater. Trans. A* **30** 2403

[24] Li P, Li Q Q, Jin T, Zhou Y Z, Li J G, Sun X F, Zhang Z F 2014 *Mater. Sci. Eng., A* **603** 84

[25] Zhao H G, Li S S, Pei Y L, Gong S K, Xu H B 2015 *Acta Metall. Sin.* **51** 1279 (in Chinese) [赵海根, 李树索, 裴延玲, 宫声凯, 徐惠彬 2015 金属学报 **51** 1279]

[26] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823

[27] Pettifor D G 1992 *Mater. Sci. Technol.* **8** 345

[28] Huang K 2014 *Solid State Physics*(Edition. 2) (Beijing: Peking University Press) pp54—55 (in Chinese) [黄昆 2014 固体物理学(第二版) (北京: 北京大学出版社) 第 54—55 页]

[29] Hu G X, Cai X, Rong Y H 2010 *Fundamentals of Materials Science* (Edition. 3) (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press) pp169—170 (in Chinese) [胡赓祥, 蔡珣, 戎咏华 2010 材料科学基础(第三版) (上海: 上海交通大学出版社) 第 169—170 页]

最新录用

First-principles study on effect of Re on micro structure and mechanical properties of Ni_3Al intermetallics*

Hu Xue-Lan† Lu Rui-Zhi Wang Zhi-Long Wang Ya-Ru

(Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract

The effects of Re on the microstructure and mechanical properties of γ' phase Ni_3Al intermetallics are investigated by using first-principles method based on density functional theory and generalized gradient approximation. It shows that in most stoichiometric ranges, the dissolution energy of Re replacing Al site is smaller than that of Re replacing Ni site. That means the energetically-favorable site of Re in Ni_3Al is Al replace site. We further investigate the interaction between two Re atoms in Ni_3Al. The larger the distance between two Re atoms, the more stable the system becomes, showing that Re atoms are dispersed in Ni_3Al instead of being aggregated. Re doping causes a small increase in the lattice constant of Ni_3Al intermetallics without causing serious lattice deformation. Analyses on differential charge density and state density show that Re atom bonds with neighboring atoms, especially with Ni atoms, and reduces the surrounding Ni-Al bond energy. Analyses on local state density show that Re atom has orbital interaction with the neighboring Ni and Al atoms, and the interaction with Ni is larger, which concerns the 5d orbit of Re and the 3d orbit of Ni. The effect of Re on the mechanical properties of Ni_3Al intermetallics is also investigated. The elastic constants calculating results together with empirical criteria indicate the presence of Re atom (corresponding concentration is 0.93%) can cause increase of the stiffness and hardness of Ni_3Al. The Cauchy pressure value shows a slight improvement in toughness. The increase of Re doping concentration (the concentration of Re in Ni_3Al is 1.85%) can cause increase of the lattice constant,

最新录用

stiffness and hardness and decrease of the ductility of Ni_3Al. In order to correct the temperature of the results obtained by first-principles method, the influence of temperature on the mechanical properties of Ni_3Al has been further investigated through Phonopy calculation. The influence of temperature on the coefficient of thermal expansion and bulk modulus of elasticity is obtained by quasi harmonic approximation. The results show that the addition of Re slightly enhances the entropy of Ni_3Al, but causes decrease of its Helmholtz free energy on a small extent. At high temperature, doping of Re greatly strengthens the bulk modulus of Ni_3Al but decreases the thermal expansion coefficient of which. Results of the current research can provide theoretical data for improving the mechanical properties of single crystal turbine blades of aero-engines.

Keywords: Ni_3Al intermetallics； rare metal element Re； electronic structure； mechanical properties

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities(Grant No.3122018Z004).

最新录用